

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98126371.2

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1092145C

[22] 申请日 1998.12.30 [21] 申请号 98126371.2

[73] 专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号

[72] 发明人 陈建峰 郭 奋 王玉红 王星明

[56] 参考文献

CN1023391C 1994. 1. 5 C01F714

CN1116146A 1996. 2. 7 B22F904

审查员 左嘉勋

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

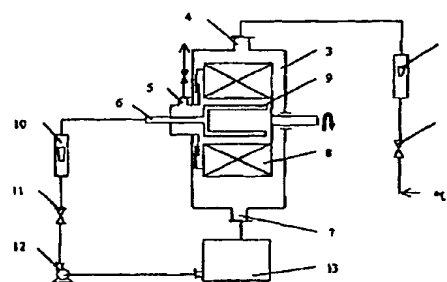
代理人 韩飘扬

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 超细氢氧化铝的制备方法

[57] 摘要

本发明为一种超细氢氧化铝的制备方法。由在旋转床超重力条件下的碳分分解和水热处理两道工序组成, 本发明的碳分分解反应在旋转床的多孔填料层中进行, 极大地强化了反应的传质及微观混合过程, 随后的水热处理过程使得到的氢氧化铝凝胶进一步转化为晶体颗粒。有效地克服了现在技术中晶粒难以细化、粒度分布不均匀、反应时间长等缺点, 得到的氢氧化铝颗粒呈纤维状, 其平均粒径可小至 1~5nm, 长径比达 5~100, 且粒径分布均匀, 大幅度地提高了生产效率及产品品位。本发明的方法易于工业。



ISSN 1008-4274

1. 一种超细氢氧化铝的制备方法，基本由在旋转床超重力条件下的碳分分解和水热处理两道工序组成，具体步骤为：

A：将含有二氧化碳的气体 and 含铝酸钠的溶液分别由进气口和进液口通入旋转床超重力场装置，在旋转床的多孔填料层发生碳分分解反应，旋转床转子的转速为 100-5000rpm，以标准态净二氧化碳计，气液体积流量比为 0.5-10，铝酸钠浓度为 0.1-2mol/L，反应后的凝胶液由旋转床排料口排出；

B：将 A 工序得到的凝胶重新分散于水中，在 50-100℃ 温度下，搅拌 20-180 min，收集产物，得到纳米级超细氢氧化铝。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征是：A 工序中，旋转床转子的转速为 200-3000rpm，以标准态净二氧化碳计，气液体积比为 1-5，反应温度为 15-50℃；B 工序中，搅拌速度为 50-500rpm，温度为 60-100℃，搅拌时间为 30-150min。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征是：A 工序中，从排料口排出的凝胶液循环返回旋转床继续反应，直至凝胶液的 PH=8-12，进入 B 工序。

## 超细氢氧化铝的制备方法

本发明涉及一种在旋转床超重力条件下制备超细氢氧化铝的方法。

氢氧化铝在化工、陶瓷、涂料和造纸等许多行业有广泛的应用。而超细氢氧化铝由于其粒子超细从而使其具有一般氢氧化铝所没有的优良性能。例如，作为阻燃剂可大大提高阻燃性能；可作为超细氧化铝的前驱体；可用其制备高性能的催化剂；还可用于制备生物陶瓷以及无机/有机纳米复合材料等。

传统的氢氧化铝的制备都是从铝酸钠溶液中沉淀出氢氧化铝。沉淀的方法主要有在铝酸钠溶液中加入晶种的晶种分解法和在铝酸钠溶液中通入二氧化碳气体的碳分分解法。目前，工业上这两种生产方法都已非常成熟，但通常生产出的氢氧化铝为冶金级，粒度为几十微米到几百微米。为了实现粒子的超细化，人们依据传统的方法进行发展和探索，得到了一些新方法，如 Emile Trebillon(见美国专利，US4492682)、Bernard F.Armbrust(见美国专利，US3268295)利用碳分分解法在剧烈搅拌下，往铝酸钠溶液中通入二氧化碳气体得到凝胶，洗涤过滤后把凝胶再分散到其它溶液中进行热处理得到了粒径小于 10nm 的超细氢氧化铝产品。但碳分分解时间长，当溶液体积仅为 0.5 升时，碳分分解过程还需要 15~30min 时间，效率低，且得到的凝胶不均匀。本申请人于 1995 年申请的中国发明专利“超微颗粒的制备方法”(中国专利公开号：CN 1116185A，申请号：95105343.4)中，公开了一种在旋转床超重力场条件下一步法直接制备超细氢氧化铝的

## 说明书

方法，可以得到颗粒约为 30~100nm 的超细氢氧化铝。但此种方法得到的氢氧化铝颗粒无固定的晶型，粒度分布不均匀，且难以得到平均粒径小于 30nm 的颗粒。

本发明的目的：为了缩短碳分分解过程的反应时间，进一步细化粒径且得到有固定晶型、粒度分布均匀的超细氢氧化铝。本发明提供了一种在旋转床超重力场条件下的碳分分解及水热处理二步法制备超细氢氧化铝的方法。

发明要点：本发明为一种超细氢氧化铝的制备方法，基本由在旋转床超重力条件下的碳分分解和水热处理两道工序组成，具体步骤为：

A：碳分分解：将含有二氧化碳的气体和含铝酸钠的溶液分别由进气口和进液口通入旋转床超重力场装置，在旋转床的多孔填料层发生碳分分解反应，旋转床转子的转速为 100-5000rpm，以标准态净二氧化碳计，气液体积流量比为 0.5-10，铝酸钠浓度为 0.1-2mol/L，反应后的凝胶液由旋转床排料口排出；

B：水热处理：将 A 工序得到的凝胶经过滤、洗涤后重新分散于水中，在 50-100℃ 温度下，搅拌 20-180 min，水热处理后，产品进入过滤、干燥等后处理工序，得到超细氢氧化铝产品。

本发明的方法 A 工序碳分分解过程对反应温度没有特别要求，但反应在 15-50℃ 时较好。旋转床转子的转速最好是 200~3000rpm。上述含二氧化碳的气体可以是工业纯的二氧化碳或是二氧化碳含量大于 10% 的混合气体。气体体积流量（以标准态的净二氧化碳计）与液体体积流量比最好控

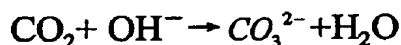


## 说明书

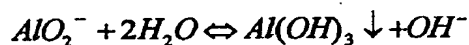
制在 1~5。B 工序中, 搅拌速度为 50~500rpm, 温度为 60~100℃, 搅拌时间最好为 30~150min。A 工序中, 从排料口排出的凝胶液循环返回旋转床继续反应, 直至凝胶液的 PH=8~12, 进入 B 工序。

碳分分解反应的本质为:

(1) 首先, 由于铝酸钠溶液显强碱性, 通入二氧化碳气体中和溶液中的氢氧根, 即



(2) 其次, 由于二氧化碳的中和作用, 铝酸钠溶液失去稳定性而分解沉淀出氢氧化铝, 即



由于碳分分解过程的温度为 5~50℃, 温度比较低。在这个温度范围内氢氧化铝只能以无定型的凝胶形式存在, 因此碳分分解过程的主要目的是为下一步的水热处理过程制备均匀的凝胶。而水热处理过程的温度为 50~100℃, 在这个温度范围内凝胶会转化为有固定晶型的晶体颗粒, 还可使氢氧化铝颗粒的粒径进一步细化。

本发明对 A 工序中的多孔填料层无特殊要求, 以往旋转床超重力装置所用的多孔板、丝网、泡沫材料和规整填料等均适用于本发明。

在 B 工序水热处理过程中, 还可添加活化剂、晶型控制剂等, 使颗粒进一步分散、细化、窄化粒径分布、控制氢氧化铝晶体的形状, 并得到活化的超细氢氧化铝产品。

采用本发明的方法制得的超细氢氧化铝平均粒径可控制在 1~5nm, 长径比 10~100, 呈纤维状, 且粒径分布均匀 (见图 2、图 3)。当溶液体

## 说明书

积为 3 升时，碳分分解反应时间为 5~10min，比常重力场的方法缩短 5~20 倍，大大提高了生产效率，同时由于采用旋转床超重力场装置取代常规的搅拌釜或鼓泡塔作为碳分分解反应器，大大缩小了反应器容积及其所占的空间。

下面结合附图和实施例对本发明的方法做进一步说明。

图 1：为本发明在超重力条件下的碳分分解反应工序的工艺流程图。

图 2：本发明经碳分分解得到的氢氧化铝凝胶 TEM 电镜照片。

图 3：本发明经碳分分解和水热处理后得到的超细氢氧化铝 TEM 电镜照片。

### 实施例 1

采用本发明工艺流程（图 1），配制 0.6mol/l 浓度的铝酸钠溶液，过滤去杂质后，置于循环贮槽 13，在室温下，通过泵 12，液体从旋转床进液口 6，经分布器 9，进入多孔填料 8；CO<sub>2</sub> 气从钢瓶气源减压后，从进气口 4 连续通入旋转床，控制气液体积流量比为 1，CO<sub>2</sub> 与铝酸钠溶液在床层的多孔填料层 8 中发生碳分分解反应，生成凝胶，控制旋转床转子转速为 2500rpm，未完全反应的液体由旋转床排料口 7，进入循环贮槽 13，不断地通过泵循环与 CO<sub>2</sub> 在旋转床内发生反应，当凝胶液的 PH 值变为 10~11，碳分分解反应完全，凝胶的 TEM 电镜照片见图 2。经过滤洗涤后，将凝胶重新分散于去离子水中，置入搅拌釜，加热至 90℃，在搅拌条件下进行水热处理 60min，经过滤、洗涤和干燥后，得到平均直径为 1~5nm，长径比为 20~100 的纤维状超细 Al(OH)<sub>3</sub>，见图 3。



图 3.

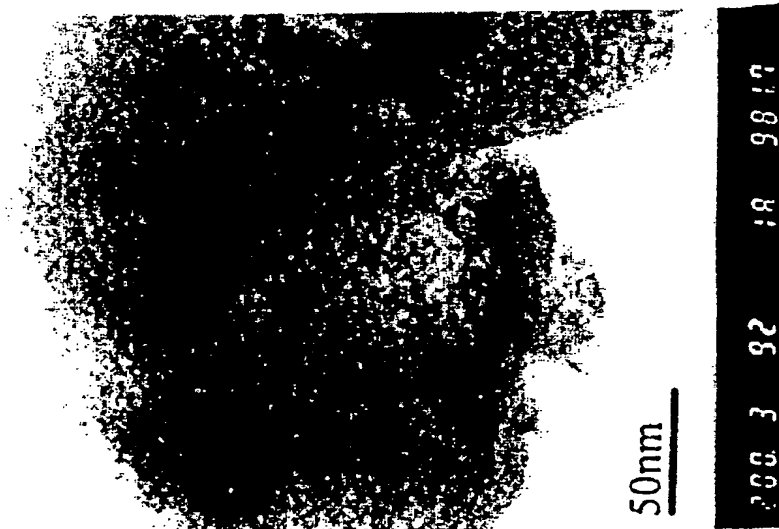


图 2.